

**CEMENT DISPERSANT, METHOD OF MANUFACTURING POLYCARBOXYLIC ACID  
FOR CEMENT DISPERSANT AND CEMENT COMPOSITION**

**Publication number:** JP2003012358

**Publication date:** 2003-01-15

**Inventor:** HIRATA TAKESHI; YUASA TSUTOMU; SHIOTE KATSUHISA; NAGARE KOICHIRO; IWAI SHOGO

**Applicant:** NIPPON CATALYTIC CHEM IND

**Classification:**

- **international:** C04B24/26; C04B28/02; C08F290/06; C04B103/32; C04B103/40; C04B24/00; C04B28/00; C08F290/00; (IPC1-7): C04B24/26; C04B28/02; C08F290/06; C04B103/32; C04B103/40

- **European:**

**Application number:** JP20020127568 20020426

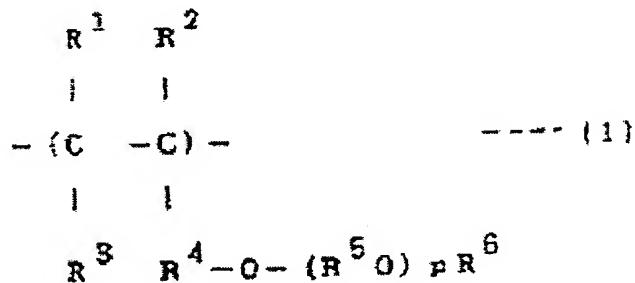
**Priority number(s):** JP20020127568 20020426; JP19960348201 19961226

**Report a data error here**

**Abstract of JP2003012358**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of manufacturing a cement dispersant having high water reduction rate. **SOLUTION:** The method of manufacturing a polycarboxylic acid for the cement dispersant is characterized in that an alkylene oxide is added in the temperature range of 80-155 deg.C.

Polyalkylene glycol ether based unit showed by general formula (1) is contained as a repeating unit. (wherein, R<1> to R<3> are each H or a methyl group; and R<5> O is an oxyalkylene group; and R<6> is H or an alkyl group or the like; and R<4> is -CH<sub>2</sub> - or the like.



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特願2003-12358

(P2003-12358A)

(43) 公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 4 B 24/26

識別記号

F I  
C 0 4 B 24/26

デマコード\* (参考)  
B 4 G 0 1 2  
E 4 J 0 2 7  
F  
H

28/02

28/02

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全12頁) 最終頁に統く

(21) 出願番号 特願2002-127568(P2002-127568)  
(62) 分割の表示 特願平9-343378の分割  
(22) 出願日 平成9年12月12日(1997.12.12)  
(31) 優先権主張番号 特願平8-348201  
(32) 優先日 平成8年12月26日(1996.12.26)  
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000004628  
株式会社日本触媒  
大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
(72) 発明者 枝田 健  
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社  
日本触媒内  
(73) 発明者 湯浅 激  
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社  
日本触媒内  
(74) 代理人 100073461  
弁理士 松本 武彦

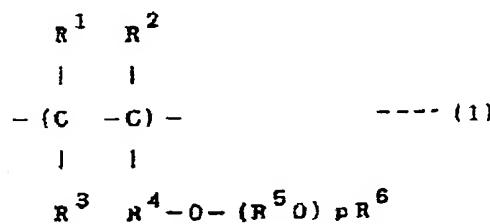
最終頁に統く

(54) 【発明の名称】 セメント分散剤、セメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法およびセメント組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高い減水率を有するセメント分散剤の製造方法を提供する。

【解決手段】 80～155℃の温度範囲でアルキレンオキシドを付加させることを特徴とするセメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法である。また、繰り返し単位として、一般式1で示したポリアルキレングリコールエーテル系単位を含む。



(R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>はH又はメチル基を、R<sup>5</sup> Oはオキシアルキレン基を、R<sup>6</sup>はH又はアルキル基等を、R<sup>4</sup>は-C H<sub>2</sub>-等を表わす)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】アルキレンオキシドを80～155℃の範囲で付加してなるポリアルキレングリコールを側鎖に有するポリカルボン酸を含有してなるセメント分散剤。

【請求項2】ポリアルキレングリコールを側鎖に有するポリアルキレングリコール系单量体単位およびカルボン酸系单量体単位を含むポリカルボン酸を含有してなるセメント分散剤であって、

該ポリアルキレングリコール系单量体単位を与えるポリアルキレングリコール系单量体として、

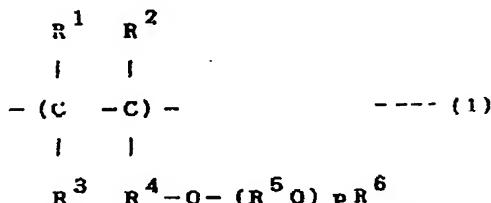
分子量分布のメインピークの高分子量側にピークを有しないか、または、

ピークを有する場合には、前記高分子量側のピークとメインピークの合計面積に対する前記高分子量側のピークの面積が8%以下のものを用いてなることを特徴とするセメント分散剤。

【請求項3】活性水素含有化合物にアルキレンオキシドを80～155℃の範囲で付加させることを特徴とするポリアルキレングリコールを側鎖に有するセメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法。

【請求項4】繰り返し単位として、一般式(1)

【化1】

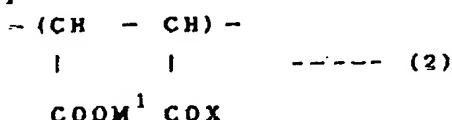


(但し、式中R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>はそれぞれ独立に水素又はメチル基を表わし、R<sup>5</sup>Oは炭素数2～4のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合にはブロック状に付加してもランダム状に付加しても良く、R<sup>6</sup>は水素又は炭素数1～22のアルキル基、フェニル基又はアルキルフェニル基（アルキルフェニル基中のアルキル基の炭素数は1～22である）を表わし、R<sup>4</sup>は-CH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-又は-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-を表わし、pは1～300の整数を表わす。)で示されるポリアルキレングリコールエーテル系単位

(I) と、

一般式(2)

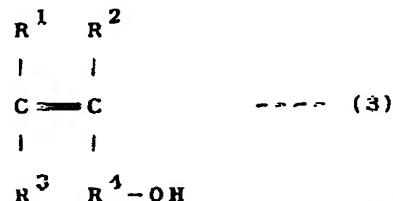
【化2】



(但し、式中M<sup>1</sup>、M<sup>2</sup>はそれぞれ独立に水素、一価金属、二価金属、アンモニウム又は有機アミンを表わし、Xは-OM<sup>2</sup>又は-Y-(R<sup>7</sup>O)<sub>s</sub>、R<sup>8</sup>を表わし、Yは-O-又は-NH-を表わし、R<sup>7</sup>Oは炭素数2～4のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わ

し、2種以上の場合にはブロック状に付加してもランダム状に付加しても良く、R<sup>8</sup>は水素、炭素数1～22のアルキル基、フェニル基、アミノアルキル基、アルキルフェニル基又はヒドロキシルアルキル基（アミノアルキル基、アルキルフェニル基、ヒドロキシルアルキル基中のアルキル基の炭素数は1～22である）を表わし、rは0～300の整数を表わす。但し、M<sup>1</sup>が結合している酸素と、Xが結合している炭素とが結合して酸無水物基(-CO-O-CO-)を構成しているものを含む。この場合M<sup>1</sup>とXは存在しない。)で示されるジカルボン酸系単位(I I)を含むセメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法において、繰り返し単位である一般式(I)を与えるポリアルキレングリコールエーテル系单量体として一般式(3)

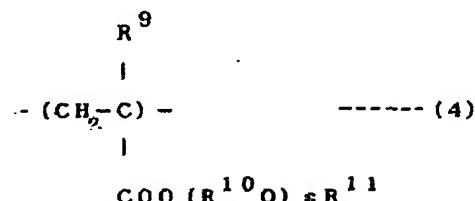
【化3】



(但し、式中R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>はそれぞれ独立に水素又はメチル基を表わし、R<sup>4</sup>は-CH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-又は-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-を表わす。)で示される不飽和アルコール(B-1)に炭素数2～4のアルキレンオキシドを80～155℃の範囲で付加反応させることにより得られるポリアルキレングリコールエーテル系单量体を用いることを特徴とするセメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法。

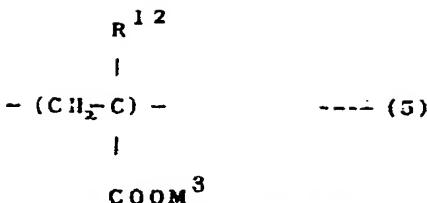
【請求項5】繰り返し単位として、一般式(4)

【化4】



(但し、式中R<sup>9</sup>は水素又はメチル基を表わし、R<sup>10</sup>Oは炭素数2～4のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合にはブロック状に付加しても良、R<sup>11</sup>は炭素数1～22のアルキル基、フェニル基又はアルキルフェニル基（アルキルフェニル基中のアルキル基の炭素数は1～22である）を表わし、sは1～300の整数を表わす。)で示されるポリアルキレングリコールエーテル系単位(I I I)と、一般式(5)

【化5】



(但し、式中R<sup>12</sup>は水素又はメチル基を表わし、M<sup>3</sup>は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム又は有機アミンを表わす。)で示されるモノカルボン酸単位(IV)を含むセメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法において、繰り返し単位(III)を与えるポリアルキレングリコールエーテル系单量体を一般式(6)

【化6】

$\text{HO}-(\text{R}^{10}\text{O})_s-\text{R}^{11} \quad \text{--- (6)}$   
(但し、式中R<sup>10</sup>Oは炭素数2~4のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合にはブロック状に付加していくランダム状に付加していくても良く、R<sup>11</sup>は炭素数1~22のアルキル基、フェニル基又はアルキルフェニル基(アルキルフェニル基中のアルキル基の炭素数は1~22である)を表わし、sは1~300の整数を表わす。)で示されるポリアルキレングリコール(6)と(メタ)アクリル酸とのエステル化または該ポリアルキレングリコール(6)と(メタ)アクリル酸アルキルエーテル((メタ)アクリル酸アルキルエーテル中のアルキル基の炭素数は1~22である)とのエーテル交換により製造する際に、一般式(7)

【化7】

$\text{HO}-\text{R}^{11} \quad \text{--- (7)}$   
(R<sup>11</sup>は炭素数1~22のアルキル基、フェニル基又はアルキルフェニル基(アルキルフェニル基中のアルキル基の炭素数は1~22である)を表わす。)で示されるアルコール(B-2)に炭素数2~4のアルキレンオキシドを80~155℃の範囲で付加反応させて得られたポリアルキレングリコール(6)を用いることを特徴とするセメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法。

【請求項6】アルキレンオキシドの付加反応を塩基触媒の存在下に行なうことを特徴とする請求項3~5のいずれかに記載のセメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法。

【請求項7】請求項3~6のいずれかに記載の製造方法によって得られたセメント分散剤用ポリカルボン酸を含有してなるセメント分散剤。

【請求項8】少なくとも、水とセメントとセメント分散剤とを含んでなるセメント組成物において、前記セメント分散剤として、請求項1、2又は7記載のセメント分散剤を含有することを特徴とするセメント組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セメント分散剤、

セメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法およびセメント組成物に関する。詳しくは、特定の温度範囲でアルキレンオキシドを付加反応したポリアルキレングリコールエーテル系单量体もしくはポリアルキレングリコールエーテル系单量体を用いて合成したセメント分散剤であって、高い減水率を達成できるセメント分散剤、そのようなセメント分散剤用のポリカルボン酸の製造方法およびセメント組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】昨今のコンクリート業界では、コンクリート建造物の耐久性と強度の向上が強く求められ、単位水量の低減が重要な課題であり、高性能AE減水剤の開発が各混和剤メーカーで精力的に行われている。これらの内で、ポリカルボン酸系高性能AE減水剤は、他のナフタレン系等の高性能AE減水剤では達成できない極めて高い減水性を発揮するという優れた特徴を有するが、減水性能は未だ十分ではない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、減水性能を改善するセメント分散剤、セメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法およびセメント組成物を提供することにある。

【0004】

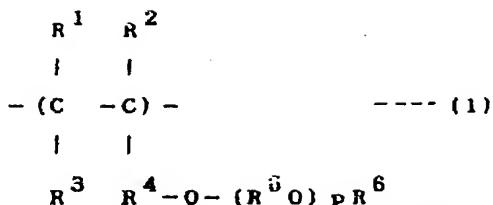
【課題を解決するための手段】本発明者らは、特定の製造方法で得られたセメント分散剤用ポリカルボン酸が高い減水性能を発揮する優れたセメント分散剤であることを見い出し本発明を完成するに至った。即ち本発明は、高い減水性能を発揮するセメント分散剤、セメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法およびセメント組成物を提供するものである。上記諸目的は、(1)アルキレンオキシドを80~155℃の範囲で付加してなるポリアルキレングリコールを側鎖に有するポリカルボン酸を含有してなるセメント分散剤によって達成される。

【0005】また、本発明は、(2)ポリアルキレングリコールを側鎖に有するポリアルキレングリコール系单量体単位とカルボン酸系单量体単位を含むポリカルボン酸を含有してなるセメント分散剤であって、該ポリアルキレングリコール系单量体単位を与えるポリアルキレングリコール系单量体として、分子量分布のメインピークの高分子量側にピークを有しないか、または、ピークを有する場合には、前記高分子量側のピークとメインピークの合計面積に対する前記高分子量側のピークの面積が8%以下のものを用いてなることを特徴とするセメント分散剤によっても達成される。

【0006】また、本発明は、(3)活性水素含有化合物にアルキレンオキシドを80~155℃の範囲で付加させることを特徴とするポリアルキレングリコールを側鎖に有するセメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法によっても達成される。さらに、(4)繰り返し単位として、一般式(1)

【0007】

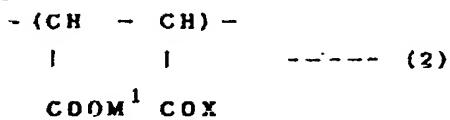
【化8】



【0008】(但し、式中R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>はそれぞれ独立に水素又はメチル基を表わし、R<sup>5</sup>Oは炭素数2～4のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合にはブロック状に付加していくてもランダム状に付加していくても良く、R<sup>6</sup>は水素又は炭素数1～2のアルキル基、フェニル基又はアルキルフェニル基(アルキルフェニル基中のアルキル基の炭素数は1～22である)を表わし、R<sup>4</sup>は-CH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-又は-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-を表わし、pは1～300の整数を表わす。)で示されるポリアルキレングリコールエーテル系単量体(I)と、一般式(2)

【0009】

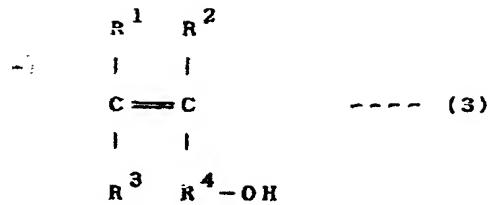
【化9】



【0010】(但し、式中M<sup>1</sup>、M<sup>2</sup>はそれぞれ独立に水素、一価金属、二価金属、アンモニウム又は有機アミンを表わし、Xは-OM<sup>2</sup>又は-Y-(R<sup>7</sup>O)<sub>r</sub>R<sup>8</sup>を表わし、Yは-O-又は-NH-を表わし、R<sup>7</sup>Oは炭素数2～4のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合にはブロック状に付加していくてもランダム状に付加していくても良く、R<sup>8</sup>は水素、炭素数1～22のアルキル基、フェニル基、アミノアルキル基、アルキルフェニル基又はヒドロキシルアルキル基(アミノアルキル基、アルキルフェニル基、ヒドロキシルアルキル基中のアルキル基の炭素数は1～22である)を表わし、rは0～300の整数を表わす。但し、M<sup>1</sup>が結合している酸素と、Xが結合している炭素とが結合して酸無水物基(-CO-O-CO-)を構成しているものを含む。この場合M<sup>1</sup>とXは存在しない。)で示されるジカルボン酸系単量体(I)を含むセメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法において、繰り返し単位である一般式(I)を与えるポリアルキレングリコールエーテル系単量体として一般式(3)

【0011】

【化10】



【0012】(但し、式中R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>はそれぞれ独立に水素又はメチル基を表わし、R<sup>4</sup>は-CH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-又は-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-を表わす。)で示される不飽和アルコール(B-1)に炭素数2～4のアルキレンオキシドを80～155℃の範囲で付加反応させることにより得られるポリアルキレングリコールエーテル系単量体を用いることを特徴とするセメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法によって達成される。さらにまた、(5)繰り返し単位として、一般式(4)

【0013】

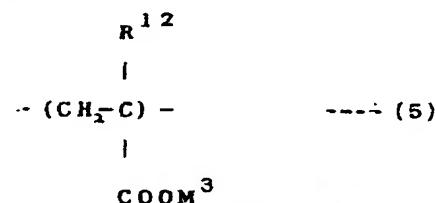
【化11】



【0014】(但し、式中R<sup>9</sup>は水素又はメチル基を表わし、R<sup>10</sup>Oは炭素数2～4のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合にはブロック状に付加していくてもランダム状に付加していくても良く、R<sup>11</sup>は炭素数1～22のアルキル基、フェニル基又はアルキルフェニル基(アルキルフェニル基中のアルキル基の炭素数は1～22である)を表わし、sは1～300の整数を表わす。)で示されるポリアルキレングリコールエーテル系単量体(III)と、一般式(5)

【0015】

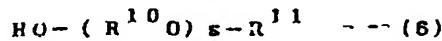
【化12】



【0016】(但し、式中R<sup>12</sup>は水素又はメチル基を表わし、M<sup>3</sup>は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム又は有機アミンを表わす。)で示されるモノカルボン酸単量体(IV)を含むセメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法において、繰り返し単位(III)を与えるポリアルキレングリコールエーテル系単量体を一般式(6)

【0017】

【化13】



【0018】(但し、式中R<sup>10</sup>Oは炭素数2～4のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、2種以上のはブロック状に付加していてもランダム状に付加しても良く、R<sup>11</sup>は炭素数1～22のアルキル基、フェニル基又はアルキルフェニル基(アルキルフェニル基中のアルキル基の炭素数は1～22である)を表わし、sは1～300の整数を表わす。)で示されるポリアルキレングリコール(6)と(メタ)アクリル酸とのエステル化または該ポリアルキレングリコール(6)と(メタ)アクリル酸アルキルエステル((メタ)アクリル酸アルキルエステル中のアルキル基の炭素数は1～22である)とのエステル交換により製造する際に、一般式(7)

【0019】

【化14】



【0020】(R<sup>11</sup>は炭素数1～22のアルキル基、フェニル基又はアルキルフェニル基(アルキルフェニル基中のアルキル基の炭素数は1～22である)を表わす。)で示されるアルコール(B-2)に炭素数2～4のアルキレンオキシドを80～155℃の範囲で付加反応させて得られたポリアルキレングリコール(6)を用いることを特徴とするセメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法によっても達成される。さらにまた、(6)アルキレンオキシドの付加反応を塩基触媒の存在下に行なうことを特徴とする上記(3)～(5)のいずれかに示されるセメント分散剤用ポリカルボン酸の製造方法によっても達成される。

【0021】さらにまた、(7)上記(3)～(6)に示されるのいずれかの製造方法によって得られたセメント分散剤用ポリカルボン酸を含有してなるセメント分散剤によっても達成される。さらにまた、(8)少なくとも、水とセメントとセメント分散剤とを含んでなるセメント組成物において、前記セメント分散剤として、(1)、(2)又は(7)に示されるセメント分散剤を含有することを特徴とするセメント組成物によっても達成される。

【0022】

【発明の実施の形態】活性水素含有化合物にアルキレンオキシドを付加させてなるポリアルキレングリコールを側鎖に有するポリカルボン酸としては、繰り返し単位(I)と(II)とを含むポリカルボン酸、および、繰り返し単位(III)と(IV)とを含むポリカルボン酸が挙げられる。繰り返し単位(I)は前記一般式(1)で示されるものである。このような繰り返し単位を与える単量体としては、例えばアリルアルコール、メタリルアルコール、3-メチル-3-ブテン-1-オール、3-メチル-2-ブテン-1-オール、2-メチル-3-ブテン-2-オール等の不飽和アルコールにアルキレンオキシドを1～300モル付加した化合物を挙げ

ることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0023】高い減水性能を得る為には、繰り返し単位(I)が含有するポリアルキレングリコール鎖による立体反発と親水性でセメント粒子を分散させることが重要である。その為には、ポリアルキレングリコール鎖にはオキシエチレン基が多く導入されることが好ましい。また、オキシアルキレン基の平均付加モル数が1～300のポリアルキレングリコール鎖を用いることが最も好ましいが、重合性と親水性の面からは、1～100、もしくは5～100のポリアルキレングリコール鎖が適当である。繰り返し単位(II)は前記一般式(2)で示されるものである。繰り返し単位(II)を与える単量体の例としては、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸と炭素数1～22のアルコールとのハーフエステル、マレイン酸と炭素数1～22のアミンとのハーフアミド、マレイン酸と炭素数1～22のアミノアルコールとのハーフアミドもしくはハーフエステル、これらのアルコールに炭素数2～4のオキシアルキレンを1～300モル付加させた化合物(C)とマレイン酸とのハーフエステル、該化合物(C)の片末端の水酸基をアミノ化した化合物とマレイン酸とのハーフアミド、マレイン酸と炭素数2～4のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2～100のポリアルキレングリコールとのハーフエステル、マレアミン酸と炭素数2～4のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2～100のポリアルキレングリコールとのハーフアミド、並びにそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩、等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0024】繰り返し単位(III)は前記一般式(4)で示されるものである。繰り返し単位(III)を与える単量体の例としては、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコールポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のアルコキシポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化物を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0025】高い減水性能を得る為には、繰り返し単位(III)が含有するポリアルキレングリコール鎖による立体反発と親水性でセメント粒子を分散させることが重要である。その為には、ポリアルキレングリコール鎖にはオキシエチレン基が多く導入されることが好ましい。また、オキシアルキレン基の平均付加モル数が1～300のポリアルキレングリコール鎖を用いることが最も好ましいが、重合性と親水性の面からは、1～10

0、もしくは5～100のポリアルキレングリコール鎖が適当である。繰り返し単位(IV)は前記一般式

(5)で示されるものである。繰り返し単位(IV)を与える单量体の例としては、(メタ)アクリル酸並びにこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0026】必要に応じて、繰り返し単位(I)、(II)以外の繰り返し単位(V)を導入することができる。繰り返し単位(V)を与える单量体の例としては、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などの不飽和ジカルボン酸類並びにこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩およびこれらの酸と炭素数1～20のアルキルアルコールおよび炭素数2～4のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2～100のポリアルキレングリコールとのモノエステル類、ジエステル類；マレイン酸と炭素数1～20のアルキルアルコールおよび炭素数2～4のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2～100のポリアルキレングリコールとのジエステル類；(メタ)アクリル酸ならびにこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩およびこれらの酸と炭素数1～20のアルキルアルコールおよび炭素数2～4のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2～100のポリアルキレングリコールとのエステル類；スルホエチル(メタ)アクリレート、2-メチルプロパンスルホン酸(メタ)アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類、並びにこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩；(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアルキルアミド等の不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；スチレン等の芳香族ビニル類；等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0027】必要に応じて、繰り返し単位(III)、(IV)以外の繰り返し単位(VI)を導入することができる。繰り返し単位(VI)を与える单量体の例としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などの不飽和ジカルボン酸類並びにこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩およびこれらの酸と炭素数1～20のアルキルアルコールおよび炭素数2～4のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2～100のポリアルキレングリコールとのモノエステル類、ジエステル類；(メタ)アクリル酸と炭素数1～20のアルキルアルコールとのエステル類；スルホエチル(メタ)アクリレート、2-メチルプロパンスルホン酸(メタ)アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類、並びにこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩；(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアルキ

ルアミド等の不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；スチレン等の芳香族ビニル類；等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0028】繰り返し単位(I)を与える单量体は活性水素含有化合物である不飽和アルコール(B-1)と炭素数2～4のアルキレンオキシドとの付加反応から製造することができ、繰り返し単位(III)を与える单量体は活性水素含有化合物であるアルコール(B-2)と炭素数2～4のアルキレンオキシドとの付加反応により得られたポリアルキレングリコール(6)と(メタ)アクリル酸とのエステル化または該ポリアルキレングリコール(6)と(メタ)アクリル酸アルキルエステルとのエステル交換により得られる。このような(メタ)アクリル酸アルキルエステルの例としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチルを挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0029】不飽和アルコール(B-1)は前記一般式(3)で示されるものである。不飽和アルコール(B-1)の例としては、例えばアリルアルコール、メタリルアルコール、3-メチル-3-ブテン-1-オール、3-メチル-2-ブテン-1-オール、2-メチル-3-ブテン-2-オール等の不飽和アルコールを挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。ポリアルキレングリコール(6)は前記一般式

(6)で示されるものである。例としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリプロピレングリコール、メトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコール、メトキシポリブチレングリコール等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0030】アルコール(B-2)は前記一般式(7)で示されるものである。例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブタノール、ペンタノール、イソブタノール、イソプロパノール、フェノール等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。炭素数2～4のアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。不飽和アルコール(B-1)と炭素数2～4のアルキレンオキシドとの付加反応、および、アルコール(B-2)と炭素数2～4のアルキレンオキシドとの付加反応における付加温度は80～155℃の範囲内でなくてはならず、90～150℃の範囲内が好ましく、さらに好ましくは100～140

℃の範囲内である。即ち、繰り返し単位(I)と(I')を含む本発明のポリカルボン酸および繰り返し単位(III)と(IV)を含む本発明のポリカルボン酸では、155℃を超える高温で付加反応させた単量体を用いて得られる共重合体では、単量体の重合性が低く、しかも重量平均分子量も所望の値まで自在に上がらず、その結果セメント分散剤として用いた場合に、過大な添加量が必要で採算が合わず、減水性能も低く、スランプロス防止効果も低い。逆に80℃よりも低い温度では付加速度が遅く、生産性が低下する。このように付加反応温度にセメント分散剤の性能としての最適範囲があることの理由は不明であるが、驚くべきことではある。

【0031】このような本発明のポリカルボン酸のポリアルキレンジリコール系単量体単位(繰り返し単位(I)のポリアルキレンジリコールエーテル系単量体単位、繰り返し単位(III)のポリアルキレンジリコールエーテル系単量体単位等)を与えるポリアルキレンジリコール系単量体(不飽和アルコール(B-1)にアルキレンオキシドを付加してなるポリアルキレンジリコールエーテル系単量体、アルコール(B-2)にアルキレンオキシドを付加して得られるポリアルキレンジリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化または該ポリアルキレンジリコールアルコールと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとのエステル交換により得られるポリアルキレンジリコールエーテル系単量体等)としては、分子量分布のメインピークの高分子量側にピークを有しないか、または有する場合には、前記高分子量側のピークとメインピークの合計面積に対する前記高分子量側のピークの面積が8%以下のもの、好ましくは、6%以下のものを用いる。該高分子量側のピークは、活性水素含有化合物にアルキレンオキシドを付加する際に一部重合が起きてオリゴマー等が生成すること等に起因すると考えられる。この付加温度が高くなるにつれ該高分子量側のピークの面積比が大きくなり、付加温度が155℃を超えると面積比が8%を超える、カルボン酸系単量体との共重合において分子量が上がりにくくなり、上記したような欠点が見られるようになる。前記高分子量側のピークの形状としては、メインピークと独立したピークに限定されず、メインピークと一部重なっていてもよく、該高分子量側のピークがメインピークの肩を形成するような肩状ピークとなっているものも含まれる。

【0032】本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸を得るには、重合開始剤を用いて前記単量体成分を共重合させれば良い。セメント分散剤用ポリカルボン酸は、溶液重合や塊状重合などの公知の方法で行なうことができる。溶液重合は回分式でも連続式でも行なうことができ、その際に使用される溶媒としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン等の芳香族或いは脂肪族炭化水

素；酢酸エチル等のエステル化合物；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物等が挙げられるが、原料単量体及び得られるセメント分散剤用ポリカルボン酸の溶解性から、水及び炭素数1～4の低級アルコールよりも群から選ばれた少なくとも1種を用いることが好ましく、その中でも水を溶媒に用いるのが、脱溶剤工程を省略できる点で更に好ましい。無水マレイン酸を共重合に用いる場合、有機溶剤を用いた重合が好ましい。

【0033】水溶液重合を行なう場合は、重合開始剤として、アンモニア又はアルカリ金属の過硫酸塩；過酸化水素；アソビス-2メチルプロピオンアミジン塩酸塩等のアゾアミジン化合物、等の水溶性の重合開始剤が使用され、この際、亞硫酸水素ナトリウム、モール塩等の促進剤を併用することもできる。また、低級アルコール、芳香族或いは脂肪族炭化水素、エステル化合物、或いはケトン化合物を溶媒とする溶液重合には、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のベンゾイルパーオキシド；クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アソイソブチロニトリル等のアゾ化合物、等が重合開始剤として用いられる。この際アミン化合物等の促進剤を併用することもできる。更に、水-低級アルコール混合溶媒を用いる場合には、上記の種々の重合開始剤或いは重合開始剤と促進剤の組み合わせの中から適宜選択して用いることができる。

【0034】塊状重合は、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のベンゾイルパーオキシド；クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アソイソブチロニトリル等のアゾ化合物、等を用い、50～200℃の温度範囲内で行なわれる。このようにして得られたセメント分散剤用ポリカルボン酸は、そのままでもセメント分散剤の主成分として用いられるが、必要に応じて、更に共重合体をアルカリ性物質で中和して用いても良い。このようなアルカリ性物質としては、一価金属及び二価金属の水酸化物、塩化物及び炭酸塩等の無機塩；アンモニア；有機アミン等が好ましいものとして挙げられる。無水マレイン酸を共重合に用いた場合、得られた共重合体をそのままセメント分散剤として用いてもよいし、加水分解して用いてもよい。

【0035】セメント分散剤用ポリカルボン酸の繰り返し単位は、重量比で、(I)/(II)/(V)=1～99/99～1/0～50、好ましくは(I)/(I)/(V)=50～99/50～1/0～49、更に好ましくは(I)/(II)/(V)=60～95/40～5/0～30、更に好ましくは(I)/(II)/(V)=70～95/30～5/0～10の範囲であることが好ましい。また、重量比で、(III)/(IV)/(V)=1～99/99～1/0～50、好ましくは(III)/(IV)/(V)=50～99/50～1/0～49、更に好ましくは(III)/(IV)/(V)=60～95/40～5/0～30、更に好ましくは(III)/(IV)/(V)=60～95/40～5/0～30、更

に好ましくは(III)/(IV)/(VI)=70~95/30~5/0~10の範囲であることが好ましい。また、セメント分散剤用ポリカルボン酸の重量平均分子量は、5,000~200,000、好ましくは10,000~100,000である。これらの成分比率と重量平均分子量の範囲を外れると高い減水性能とスランプロス防止性能を発揮するセメント分散剤が得られない。

【0036】用いられるセメントに制限はないが、普通ポルトランドセメント、アルミナセメント、各種混合セメント等の水硬セメントが一般的である。セメント分散剤用ポリカルボン酸は、これらそれぞれの単独または混合物を水溶液の形態でそのままセメント分散剤の主成分として使用することができるし、他の公知のセメント混和剤と組み合わせて使用しても良い。このような公知のセメント混和剤としては、例えば従来のセメント分散剤、空気連行剤、セメント湿润剤、膨張材、防水剤、遲延剤、急結剤、水溶性高分子物質、増粘剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、硬化促進剤、消泡剤等を挙げることができる。

【0037】本発明のセメント組成物は、少なくとも、水とセメントとセメント分散剤とを含み、セメント分散剤として本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸を含有するものである。セメント分散剤用ポリカルボン酸は、セメント組成物中でセメント重量の0.01~1.0%、好ましくは0.02~0.5%となる比率の量を添加すれば良い。この添加により、単位水量の低減、強度の増大、耐久性の向上、等の各種の好ましい諸効果がもたらされる。使用量が0.01%未満では性能的に不十分であり、逆に1.0%を超える量を使用しても、その効果は実質上頭打ちとなり経済性の面からも不利となる。

【0038】本発明のセメント組成物を作製する方法としては、特に限定はされないが、従来のセメント組成物と同様の方法、たとえば、セメントと水と必要に応じその他の配合材料とを混合する時にセメント分散剤、その水分散液または水溶液を配合して一緒に混合する方法；セメントと水と必要に応じその他の配合材料とを予め混合しておき、得られた混合物にセメント分散剤、その水分散液または水溶液を添加混合する方法；セメントと必要に応じその他の配合材料とを予め混合しておき、得られた混合物にセメント分散剤、その水分散液または水溶液と、必要に応じその他の配合材料とを予め混合しておき、得られた混合物に水を添加混合する方法等が挙げられる。

【0039】なお、セメント分散剤がポリカルボン酸以外の分散剤をも含む場合には、ポリカルボン酸とその他の分散剤を別々に添加することもできる。セメント組成物の形態としては、セメント水ペースト（セメント水ス

ラリー）、モルタルまたはコンクリート等が挙げられる。セメント水ペーストはセメントと水とセメント分散剤とを必須成分として含む。モルタルは、上記セメント水ペーストに、さらに砂を必須成分として含む。コンクリートは、上記モルタルに、さらに石を必須成分として含む。

#### 【0040】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれだけに限定されるものではない。なお、例中、特にことわりのない限り、%は重量%を、また、部は重量部を表すものとする。以下の実施例1、2、比較例1において分子量分布は、次の条件にしたがい測定した。

#### 【分子量分布測定】

機種 東ソー（株）製 GPC HLC-8020  
溶離液 種類 テトラヒドロフラン  
流量 1.0 (ml/min)  
カラム 種類 東ソー（株）製TSKgel G4000HXL+G3000HXL+G3000HXL+G2000HXL  
各 7.8 ml I. D ×300 ml

#### 検量線 ポリスチレン基準

また、実施例4~6、比較例3、4において分子量分布は、ポリエチレングリコール換算で測定した。

#### ＜＜実施例1＞＞

（不飽和アルコール系単量体のアルキレンオキシド付加物（1）（ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（1））の製造）温度計、攪拌機、窒素及び酸素導入管を備えたステンレス製高圧反応器に3-メチル-3-ブテン-1-オール99.9部、水素化ナトリウム5部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で140°Cまで加熱した。そして、安全圧下で140°Cを保持したままエチレンオキシド5117部を5時間で反応器内に導入し、その後2時間その温度を保持してアルキレンオキシド付加反応を完結させ、3-メチル-3-ブテン-1-オールに平均10モルのエチレンオキシドを付加した不飽和アルコール（以下IPN-10と称す。）を得た。続いてこの反応器を50°Cまで冷却し、IPN-10を3198部抜き出した後、窒素雰囲気下で140°Cまで加熱した。そして、安全圧下で140°Cを保持したままエチレンオキシド6302部を8時間で反応器内に導入し、その後2時間その温度を保持してアルキレンオキシド付加反応を完結させ、3-メチル-3-ブテン-1-オールに平均35モルのエチレンオキシドを付加した不飽和アルコール（以下、IPN-35と称す。）を得た。メインピークの高分子量側の肩状ピークの面積比は4.70%であった。GPCチャートを図1に示す。

#### ＜＜実施例2＞＞

（不飽和アルコール系単量体のアルキレンオキシド付加

物(2) (ポリアルキレングリコールエーテル系单量体(2))の製造) 温度計、攪拌機、窒素及び酸素導入管を備えたステンレス製高圧反応器に3-メチル-3-ブテン-1-オール999部、水素化ナトリウム5部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で100℃まで加熱した。そして、安全圧下で100℃を保持したままエチレンオキシド5117部を8時間で反応器内に導入し、その後2.5時間その温度を保持してアルキレンオキシド付加反応を完結させ、3-メチル-3-ブテン-1-オールに平均10モルのエチレンオキシドを付加した不飽和アルコール(以下IPN-10と称す。)を得た。続いてこの反応器を50℃まで冷却し、IPN-10を3198部抜き出した後、窒素雰囲気下で100℃まで加熱した。そして、安全圧下で100℃を保持したままエチレンオキシド6302部を10時間で反応器内に導入し、その後3時間その温度を保持してアルキレンオキシド付加反応を完結させ、3-メチル-3-ブテン-1-オールに平均35モルのエチレンオキシドを付加した不飽和アルコール(以下、IPN-35と称す。)を得た。メインピークの高分子量側の肩状ピークの面積比は2.89%であった。GPCチャートを図2に示す。

## &lt;&lt;比較例1&gt;&gt;

(比較不飽和アルコール系单量体のアルキレンオキシド付加物(1) (比較ポリアルキレングリコールエーテル系单量体(1))の製造) 温度計、攪拌機、窒素及び酸素導入管を備えたステンレス製高圧反応器に3-メチル-3-ブテン-1-オール999部、水素化ナトリウム5部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で160℃まで加熱した。そして、安全圧下で160℃を保持したままエチレンオキシド5117部を4時間で反応器内に導入し、その後1時間その温度を保持してアルキレンオキシド付加反応を完結させ、3-メチル-3-ブテン-1-オールに平均10モルのエチレンオキシドを付加した不飽和アルコール(以下IPN-10と称す。)を得た。続いてこの反応器を50℃まで冷却し、IPN-10を3198部抜き出した後、窒素雰囲気下で160℃まで加熱した。そして、安全圧下で160℃を保持したままエチレンオキシド6302部を6時間で反応器内に導入し、その後1時間その温度を保持してアルキレンオキシド付加反応を完結させ、3-メチル-3-ブテン-1-オールに平均35モルのエチレンオキシドを付加した不飽和アルコール(以下、IPN-35と称す。)を得た。メインピークの高分子量側の肩状ピークの面積比は11.86%であった。GPCチャートを図3に示す。

## &lt;&lt;実施例3&gt;&gt;

(ポリアルキレングリコールのメタクリル酸エステル(1) (ポリアルキレングリコールエステル系单量体(1))の製造) 温度計、攪拌機、窒素及び酸素導入管

を備えたステンレス製高圧反応器にメタノール8.2部、水酸化ナトリウム0.2部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で120℃まで加熱した。そして、安全圧下で120℃を保持したままエチレンオキシド116.6部を1時間で反応容器内に導入し、その後1時間その温度を保持してアルキレンオキシド付加反応を完結させ、メタノールに平均3モルのエチレンオキシドを付加したアルコールを得た。続いて155℃まで加熱して、エチレンオキシド855部を安全圧下に3時間で反応容器内に導入した。その後1時間その温度を保持してアルキレンオキシド付加反応を完結させ、メタノールに平均25モルのエチレンオキシドを付加したメトキシポリエチレングリコール(以下、PGM-25と称す。)を得た。

【0041】上記PGM-25とメタクリル酸とを、常法にしたがいエステル化反応を行なうことにより、メトキシポリエチレングリコールのメタクリル酸エステル(メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート)を得た。

## &lt;&lt;比較例2&gt;&gt;

(比較ポリアルキレングリコールのメタクリル酸エステル(1) (比較ポリアルキレングリコールエステル系单量体(1))の製造) 温度計、攪拌機、窒素及び酸素導入管を備えたステンレス製高圧反応器にメタノール8.2部、水酸化ナトリウム0.2部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で120℃まで加熱した。そして、安全圧下で120℃を保持したままエチレンオキシド116.6部を1時間で反応容器内に導入し、その後1時間その温度を保持してアルキレンオキシド付加反応を完結させ、メタノールに平均3モルのエチレンオキシドを付加したアルコールを得た。続いて170℃まで加熱して、エチレンオキシド855部を安全圧下に3時間で反応容器内に導入した。その後1時間その温度を保持してアルキレンオキシド付加反応を完結させ、メタノールに平均25モルのエチレンオキシドを付加したメトキシポリエチレングリコール(以下、PGM-25と称す。)を得た。

【0042】上記PGM-25とメタクリル酸とを、常法にしたがいエステル化反応を行なうことにより、メトキシポリエチレングリコールのメタクリル酸エステル(メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート)を得た。

## &lt;&lt;実施例4&gt;&gt;

(セメント分散剤用ポリカルボン酸(1)の製造) 温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に実施例1で製造した3-メチル-3-ブテン-1-オールに平均35モルのエチレンオキシドを付加した不飽和アルコール(以下、IPN-35と称す。)50部、マレイン酸6.4部、及び水24.2部を仕込み、攪拌下で60℃まで加熱した。そし

て6%過硫酸アンモニウム水溶液14.3部を3時間で滴下し、その後、1時間その温度を保持して共重合反応を完結させ、30%NaOH水溶液を滴下してpH7.0まで中和し、重量平均分子量33,400の共重合体水溶液からなる本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸(1)を得た。

## &lt;&lt;実施例5&gt;&gt;

(セメント分散剤用ポリカルボン酸(2)の製造) 温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に実施例2で製造した3-メチル-3-ブテン-1-オールに平均35モルのエチレンオキシドを付加した不飽和アルコール(以下、IPN-35と称す。)50部、マレイン酸6.4部、及び水24.2部を仕込み、攪拌下で60°Cまで加熱した。そして6%過硫酸アンモニウム水溶液14.3部を3時間で滴下し、その後、1時間その温度を保持して共重合反応を完結させ、30%NaOH水溶液を滴下してpH7.0まで中和し、重量平均分子量45,500の共重合体水溶液からなる本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸(2)を得た。

## &lt;&lt;比較例3&gt;&gt;

(比較セメント分散剤用ポリカルボン酸(1)の製造) 温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に比較例1で製造した3-メチル-3-ブテン-1-オールに平均35モルのエチレンオキシドを付加した不飽和アルコール(以下、IPN-35と称す。)50部、マレイン酸6.4部、及び水24.2部を仕込み、攪拌下で60°Cまで加熱した。そして6%過硫酸アンモニウム水溶液14.3部を3時間で滴下し、その後、1時間その温度を保持して共重合反応を完結させ、30%NaOH水溶液を滴下してpH7.0まで中和し、重量平均分子量15,300の共重合体水溶液からなる比較セメント分散剤用ポリカルボン酸(1)を得た。

## &lt;&lt;実施例6&gt;&gt;

(セメント分散剤用ポリカルボン酸(3)の製造) 温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水120部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80°Cまで加熱した。次に、実施例3で製造したメトキシポリエチレンリコールモノメタクリレート50部、メタクリル酸10部、メルカプトプロピオン酸0.5部及び水90部を混合したモノマー水溶液、並びに2.3%過硫酸アンモニウム水溶液24部を4時間で滴下し、滴下終了後、さらに2.3%過硫酸アンモニウム水溶液6部を1時間で滴下した。その後引き続いて80°Cに温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量20,000の重合体水溶液からなる本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸(3)を得た。

レンジリコールモノメタクリレート50部、メタクリル酸10部、メルカプトプロピオン酸0.5部及び水90部を混合したモノマー水溶液、並びに2.3%過硫酸アンモニウム水溶液24部を4時間で滴下し、滴下終了後、さらに2.3%過硫酸アンモニウム水溶液6部を1時間で滴下した。その後引き続いて80°Cに温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量20,000の重合体水溶液からなる本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸(3)を得た。

## &lt;&lt;比較例4&gt;&gt;

(比較セメント分散剤用ポリカルボン酸(2)の製造) 温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水120部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80°Cまで加熱した。次に、比較例2で製造したメトキシポリエチレンリコールモノメタクリレート50部、メタクリル酸10部、メルカプトプロピオン酸0.5部及び水90部を混合したモノマー水溶液、並びに2.3%過硫酸アンモニウム水溶液24部を4時間で滴下し、滴下終了後、さらに2.3%過硫酸アンモニウム水溶液6部を1時間で滴下した。その後引き続いて80°Cに温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量20,000の重合体水溶液からなる比較セメント分散剤用ポリカルボン酸(2)を得た。

## &lt;&lt;実施例7～9および比較例5～6&gt;&gt;

「モルタル試験」本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸(1)、(2)、(3)と比較セメント分散剤用ポリカルボン酸(1)、(2)を用いてモルタル試験を行った。

【0043】試験に使用した材料およびモルタルの配合は、秩父小野田普通ポルトランドセメント400g、豊浦標準砂800g、各種重合体を含む水260gである。モルタルはモルタルミキサーによる機械練りで調製し、直径5mm、高さ5mmの中空円筒にモルタルを詰める。次に、円筒を垂直に持ち上げた後、テーブルに広がったモルタルの直径を2方向について測定し、この平均をフローアーチとし、結果を表1および表2に示す。

## 【0044】

## 【表1】

	用いたセメント分散剤用ポリカルボン酸	重合率(%)		a) 平均分子量 (wt%)	b) フローアーチ (mm)
		a) マレイン酸	b) 添加量 (wt%)		
実施例7	セメント分散剤用ポリカルボン酸(1)	77.8	98.9	33400	96
実施例8	セメント分散剤用ポリカルボン酸(2)	79.8	99.9	45500	97
比較例5	比較セメント分散剤用ポリカルボン酸(1)	56.7	72.0	15300	97

a) 3-メチル-3-ブテン-1-オールに35モルEO付加したもの

b) セメントに対する固形分の重量%

【0045】表1より、マレイン酸およびIPN-35

の重合率は比較セメント分散剤用ポリカルボン酸は72

%、56.7%であるのに対して、本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸(1)は98.9%、77.8%、本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸(2)は99.9%、79.8%と非常に高い。したがって、本発明のセメント分散剤は比較セメント分散剤に比べて添

加量が少なくなり、更にはセメント分散剤に適した分子量まで高分子量化できるため、減水性が向上しているのがわかる。

#### 【0046】

【表2】

	用いた セメント分散剤用ポリカルボン酸	重量平均 分子量	添加量 (wt%)	フロー値 (mm)
実施例9	セメント分散剤用ポリカルボン酸(3)	20000	0.13	109
比較例6	比較セメント分散剤用ポリカルボン酸(2)	20000	0.13	103

【0047】表2より、本発明のセメント分散剤(3)と比較セメント分散剤(2)とを、同じ添加量(0.13%)で比較すると、本発明のセメント分散剤(3)の方がモルタルフロー値が高く、分散性に優れていることがわかる。したがって、本発明のセメント分散剤は比較セメント分散剤に比べて添加量が少なくなり、減水性が向上しているのがわかる。

#### 【0048】

【発明の効果】本発明の製造方法で製造されたセメント分散剤用ポリカルボン酸をセメント分散剤として用いれば、コンクリート、モルタル等のセメント組成物の高減水率化を達成することができる。

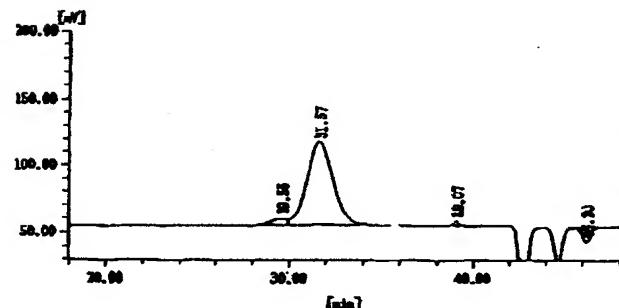
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたIPN-35のGPCチャートである。

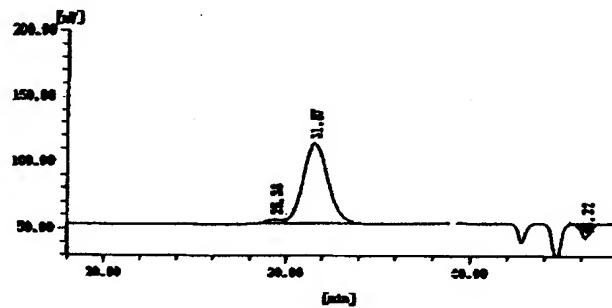
【図2】実施例2で得られたIPN-35のGPCチャートである。

【図3】比較例1で得られたIPN-35のGPCチャートである。

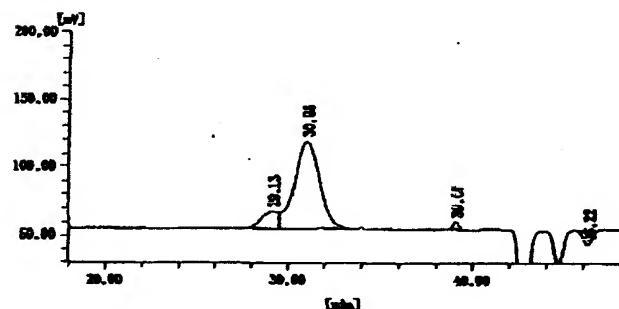
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	(参考)
C 08 F 290/06		C 08 F 290/06	
// C 04 B 103:32		C 04 B 103:32	
103:40		103:40	
(72) 発明者	塩手 勝久 神奈川県川崎市川崎区浮島町10-12 株式 会社日本触媒内	(72) 発明者	岩井 正吾 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式 会社日本触媒内
(72) 発明者	流 浩一郎 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内	F ターム(参考)	4G012 PB29 PB31 PB32 PC03 4J027 AC03 AC06 AC07 BA03

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-012358

(43)Date of publication of application : 15.01.2003

(51)Int.Cl.

C04B 24/26  
C04B 28/02  
C08F290/06  
// C04B103:32  
C04B103:40

(21)Application number : 2002-127568

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 12.12.1997

(72)Inventor : HIRATA TAKESHI  
YUASA TSUTOMU  
SHIOTE KATSUHISA  
NAGARE KOICHIRO  
IWAI SHOGO

(30)Priority

Priority number : 08348201 Priority date : 26.12.1996 Priority country : JP

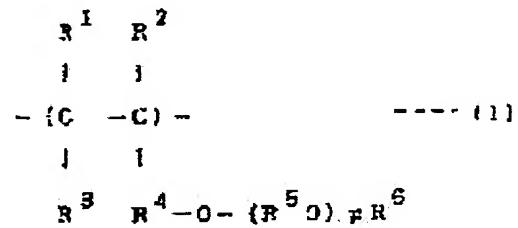
## (54) CEMENT DISPERSANT, METHOD OF MANUFACTURING POLYCARBOXYLIC ACID FOR CEMENT DISPERSANT AND CEMENT COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing a cement dispersant having high water reduction rate.

SOLUTION: The method of manufacturing a polycarboxylic acid for the cement dispersant is characterized in that an alkylene oxide is added in the temperature range of 80-155° C. Polyalkylene glycol ether based unit showed by general formula (1) is contained as a repeating unit.

(wherein, R1 to R3 are each H or a methyl group; and R5O is an oxyalkylene group; and R6 is H or an alkyl group or the like; and R4 is -CH2- or the like.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]



an alkylphenyl radical are 1-22) of carbon numbers 1-22, -- the manufacture approach of the polycarboxylic acid for cement dispersing agents characterized by using the polyalkylene glycol (6) which was made to carry out the addition reaction of the alkylene oxide of carbon numbers 2-4 to the alcohol (B-2) shown in 80-155 degrees C, and was obtained.

[Claim 6] The manufacture approach of the polycarboxylic acid for cement dispersing agents according to claim 3 to 5 characterized by performing the addition reaction of alkylene oxide to the bottom of existence of a base catalyst.

[Claim 7] The cement dispersing agent which comes to contain the polycarboxylic acid for cement dispersing agents obtained by the manufacture approach according to claim 3 to 6.

[Claim 8] The cement constituent characterized by containing a cement dispersing agent according to claim 1, 2, or 7 as said cement dispersing agent at least in the cement constituent which comes to contain water, cement, and a cement dispersing agent.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001] [Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the polycarboxylic acid for a cement dispersing agent and cement dispersing agents, and a cement constituent. It is the cement dispersing agent which compounded alkylene oxide in detail in the specific temperature requirement using the polyalkylene glycol ester system monomer or polyalkylene glycol ether system monomer which carried out the addition reaction, and is related with the manufacture approach of the polycarboxylic acid for a cement dispersing agent and such cement dispersing agents and cement constituent which can attain a high water reducing rate.

[0002] [Description of the Prior Art] In the concrete industry of these days, the endurance of a concrete building and improvement in reinforcement are called for strongly, it is a technical problem with important reduction of water content per unit volume of concrete, and development of a high-performance AE water-reducing agent is energetically performed by each admixture manufacturer. Although a polycarboxylic acid system high-performance AE water-reducing agent has in these the outstanding description of demonstrating the very high water reducing nature which cannot be attained in high-performance AE water-reducing agents, such as other naphthalene systems, the water reducing engine performance is not yet enough.

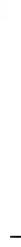
[0003] [Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the manufacture approach of the polycarboxylic acid for a cement dispersing agent and cement dispersing agents and cement constituent which improve the water reducing engine performance.

[0004] [Means for Solving the Problem] this invention persons find out that the polycarboxylic acid for cement dispersing agents obtained by the specific manufacture approach is the outstanding cement dispersing agent which demonstrates the high water reducing engine performance, and came to complete this invention. That is, this invention offers the manufacture approach of the polycarboxylic acid for a cement dispersing agent and cement dispersing agents and cement constituent which demonstrate the high water reducing engine performance. Many above-mentioned purposes are attained by the cement dispersing agent which comes to contain the polycarboxylic acid which has the polyalkylene glycol which comes to add (1) alkylene oxide in 80-155 degrees C in a side chain.

[0005] Moreover, this invention is a cement dispersing agent which comes to contain polycarboxylic acid including the polyalkylene glycol system monomeric unit which has (2) polyalkylene glycol in a side chain, and a carboxylic-acid system monomeric unit. As a polyalkylene glycol system monomer which gives this polyalkylene glycol system monomeric unit [ whether it has a peak in the amount side of macromolecules of the Maine peak of molecular weight distribution, and ] Or when it has a peak, the area of the peak by the side of said amount of macromolecules and the peak by the side of said amount of macromolecules to the sum total area of the Maine peak is attained by the cement dispersing agent characterized by coming to use 8% or less of thing.

[0006] Moreover, this invention is attained also by the manufacture approach of the polycarboxylic acid for cement dispersing agents of having the polyalkylene glycol characterized by making alkylene oxide adding to (3) active-hydrogen content compound in 80-155 degrees C in a side chain. Furthermore, it is a general formula (1) as (4) repeat units.

[0007] [Formula 8]



cooc(R<sup>10</sup>)<sub>q</sub>R<sup>11</sup>

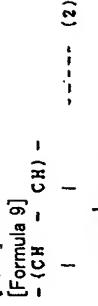
cooc(R<sup>10</sup>)<sub>q</sub>R<sup>11</sup>

[http://www4.ipdl.ipit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.cgi](http://www4.ipdl.ipit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi)



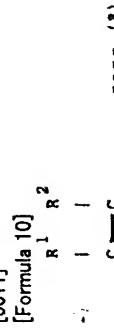
[0008] (However, the inside R1-R3 of a formula expresses hydrogen or a methyl group independently, respectively.) R5O expresses one sort or two sorts or more of mixture of the oxyalkylene radical of carbon numbers 2-4. In the case of two or more sorts, even if it has added in the shape of a block, you may add in the shape of random. R6 expresses hydrogen or the alkyl group of carbon numbers 1-22, a phenyl group, or an alkylphenyl radical (the carbon numbers of the alkyl group in an alkylphenyl radical are 1-22). R4 expresses -CH2-, -(CH2)2-, or -C(CH3)2-, and p expresses the integer of 1-300. The polyalkylene glycol ether system unit (1) shown and a general formula (2)

[0009]



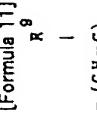
[0010] However, the inside M1 and M2 of a formula --- respectively --- independent --- hydrogen, univalent metal, and a divalent metal --- Express ammonium or an organic amine and X expresses -OM2 or -Y-(R7O)-FR8. Y expresses -O- or -NH- and R7O expresses one sort or two sorts or more of mixture of the oxyalkylene radical of carbon numbers 2-4. In the case of two or more sorts, even if it has added in the shape of a block, you may add in the shape of random. R8 Hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-22, a phenyl group, an amino alkyl group, Expressing an alkylphenyl radical or a hydroxyl alkyl group (the carbon numbers of the alkyl group in an amino alkyl group, an alkylphenyl radical, and a hydroxyl alkyl group being 1-22), r expresses the integer of 0-300. However, what the oxygen which M1 has combined, and the carbon which X has combined join together, and constitutes the acid-anhydride radical (-CO-O-CO-) is included. In this case, M1 and X do not exist. It is a general formula (3) as a polyalkylene glycol ether system monomer which gives the general formula (1) which is a repeat unit in the manufacture approach of the polycarboxylic acid for cement dispersing agents including the dicarboxylic acid system unit (II) shown.

[0011]



[0012] (However, the inside R1-R3 of a formula expresses hydrogen or a methyl group independently, respectively.) R4 expresses -CH2-, -(CH2)2-, or -C(CH3)2-. By carrying out the addition reaction of the alkylene oxide of carbon numbers 2-4 to the unsaturated alcohol (B-1) shown in 80-155 degrees C it is attained by the manufacture approach of the polycarboxylic acid for cement dispersing agents characterized by using the polyalkylene glycol ether system monomer obtained. It is a general formula (4) as (5) repeat units further again.

[0013]



cooc(R<sup>10</sup>)<sub>q</sub>R<sup>11</sup>

[0014] (However, the inside R9 of a formula expresses hydrogen or a methyl group, and R10O expresses one [http://www4.ipdl.ipit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.cgi](http://www4.ipdl.ipit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi)

sort or two sorts or more of mixture of the oxyalkylene radical of carbon numbers 2-4). In the case of two or more sorts, even if it has added in the shape of a block, you may add in the shape of random. R11 expresses the alkyl group, phenyl group, or alkylphenyl radical (the carbon numbers of the alkyl group in an alkylphenyl radical are 1-22) of carbon numbers 1-22, and s expresses the integer of 1-300. The polyalkylene glycol ester system unit (III) shown and a general formula (5)

[0015]

[Formula 12]

$$\begin{array}{c} \text{R}_{12} \\ | \\ \text{---}(\text{CH}_2\text{---C})_s\text{---} \end{array} \quad \cdots \quad (5)$$

|

COOM<sup>3</sup>

[0016] (--- however, as for the inside R12 of a formula, hydrogen or a methyl group is expressed and M3 expresses hydrogen, univalent metal, a divalent metal, ammonium, or an organic amine.) --- the polyalkylene glycol ester system monomer which gives a repeat unit (III) in the manufacture approach of the polycarboxylic acid for cement dispersing agents including the monocarboxylic acid unit (IV) shown --- general formula (6)

[0017]

[Formula 13]

$$\text{HO---}(\text{R}^{10})_s\text{---R}^{11}\text{---} (6)$$

[0018] (However, R10 in formula O expresses one sort or two sorts or more of mixture of the oxyalkylene radical of carbon numbers 2-4.) In the case of two or more sorts, even if it has added in the shape of a block, you may add in the shape of random. R11 expresses the alkyl group, phenyl group, or alkylphenyl radical (the carbon numbers of the alkyl group in an alkylphenyl radical are 1-22) of carbon numbers 1-22, and s expresses the integer of 1-300. The polyalkylene glycol shown in case it manufactures by the ester interchange of the esterification or this polyalkylene glycol (6), and acrylic-acid (meta) alkyl ester (meta) (the carbon numbers of the alkyl group in acrylic-acid alkyl ester are 1-22) of (6) and an acrylic acid (meta), it is a general formula (7).

[0019]

[Formula 14]

$$\text{HO---R}^{11}\text{---} (7)$$

[0020] (--- R11 expresses the alkyl group, phenyl group, or alkylphenyl radical (the carbon numbers of the alkyl group in an alkylphenyl radical are 1-22) of carbon numbers 1-22) --- it is attained also by the manufacture approach of the polycarboxylic acid for cement dispersing agents characterized by using the polyalkylene glycol (6) which was made to carry out the addition reaction of the alkylene oxide of carbon numbers 2-4 to the alcohol (B-2) shown in 80-155 degrees C, and was obtained. It is attained also by the manufacture approach of the polycarboxylic acid for cement dispersing agents shown in either of above-mentioned (3) - (5) characterized by performing the addition reaction of (6) alkylene oxide to the bottom of existence of a base catalyst further again.

[0021] It is attained by the cement dispersing agent which comes to contain the polycarboxylic acid for cement dispersing agents obtained further again by one [ being shown in (7) above-mentioned (3) - (6) ] of the manufacture approaches. further --- again --- (8) --- it is attained by the cement constituent characterized by containing the cement dispersing agent shown in (1), (2), or (7) as said cement dispersing agent in the cement constituent which comes to contain water, cement, and a cement dispersing agent at least.

[0022] [Embodiment of the Invention] As polycarboxylic acid which has the polyalkylene glycol which makes it come to add alkylene oxide to an active hydrogen content compound in a side chain, a repeat unit (1), the polycarboxylic acid containing (III), and a repeat unit (III) and the polycarboxylic acid containing (IV) are mentioned. A repeat unit (1) is shown by said general formula (1). As a monomer which gives such a repeat unit, the compound which added 1-300 mols of alkylene oxide, for example to unsaturated alcohol, such as allyl alcohol, methallyl alcohol, 3-methyl-3-butene-1-ol, 3-methyl-2-butene-1-ol, and 2-methyl-3-butene-2-ol, can be mentioned, and these one sort or two sorts or more can be used.

[0023] In order to obtain the high water reducing engine performance, it is important to distribute a cement particle by steric repulsion and a hydrophilic property with the polyalkylene glycol chain which a repeat unit (1) contains. For that purpose, it is desirable that many oxyethylene radicals are introduced into a polyalkylene

glycol chain. Moreover, although it is most desirable that the number of average addition mols of an oxyalkylene radical uses the polyalkylene glycol chain of 1-300, from the field of polymerization nature and a hydrophilic property, the polyalkylene glycol chain of 1-100, or 5-100 is suitable. A repeat unit (II) is shown by said general formula (2). As an example of the monomer which gives a repeat unit (II) The half ester of a maleic anhydride, a maleic acid, and the alcohol of carbon numbers 1-22. The half amide of a maleic acid and the amine of carbon numbers 1-22, the half amide of a maleic acid and the amino alcohol of carbon numbers 1-22, or half ester. The half ester of the compound (C) and maleic acid which made 1-300 mols of oxyalkylene of carbon numbers 2-4 add to these alcohol. The half amide of the compound and maleic acid which aminated the hydroxyl group of the piece end of this compound (C). A maleic acid, the glycol of carbon numbers 2-4, or half ester with a polyalkylene glycol with 2-100 addition mols of these glycols. The glycol of maleic acid and carbon numbers 2-4, or a half amide with a polyalkylene glycol with 2-100 addition mols of these glycols. Those univalent metal salts, a divalent metal salt, ammonium salt, an organic amine salt, etc. can be mentioned to a list, and these one sort or two sorts or more can be used.

[0024] A repeat unit (III) is shown by said general formula (4). As an example of the monomer which gives a repeat unit (III) Methoxy polyethylene-glycol monochromate (meta) acrylate, methoxy polypropylene-glycol monochromate (meta) acrylate, Methoxy polyethylene-glycol polypropylene-glycol monochromate (meta) acrylate, The esterification object of alkoxy polyalkylene glycols, such as methoxy polybutylene glycol monochromate (meta) acrylate and methoxy polyethylene-glycol polybutylene GURIKORUMONO (meta) acrylate, and an acrylic acid (meta) can be mentioned. These one sort or two sorts or more can be used.

[0025] In order to obtain the high water reducing engine performance, it is important to distribute a cement particle by steric repulsion and a hydrophilic property with the polyalkylene glycol chain which a repeat unit (III) contains. For that purpose, it is desirable that many oxyethylene radicals are introduced into a polyalkylene glycol chain. Moreover, although it is most desirable that the number of average addition mols of an oxyalkylene radical uses the polyalkylene glycol chain of 1-300, from the field of polymerization nature and a hydrophilic property, the polyalkylene glycol chain of 1-100, or 5-100 is suitable. A repeat unit (IV) is shown by said general formula (5). As an example of the monomer which gives a repeat unit (IV), these univalent metal salts, a divalent metal salt, ammonium salt, and an organic amine salt can be mentioned to an acrylic-acid (meta) list, and these one sort or two sorts or more can be used.

[0026] A repeat unit (1) and repeat units other than (II) (V) can be introduced if needed. As an example of the monomer which gives a repeat unit (V) In partial saturation dicarboxylic acid lists, such as a fumaric acid, an itaconic acid, and a citraconic acid, these univalent metal salts, Monoester with a divalent metal salt, ammonium salt, organic amine salts and these acids, the alkyl alcohol of carbon numbers 1-20 and the glycol of carbon numbers 2-4, or a polyalkylene glycol with 2-100 addition mols of these glycols diester; --- diester [ with a maleic acid, the alkyl alcohol of carbon numbers 1-20 and the glycol of carbon numbers 2-4, or a polyalkylene glycol with 2-100 addition mols of these glycols ]; (meta) --- acrylic acids and these univalent metal salts, and a divalent metal salt --- Ester with ammonium salt, organic amine salts and these acids, the alkyl alcohol of carbon numbers 1-20 and the glycol of carbon numbers 2-4, or a polyalkylene glycol with 2-100 addition mols of these glycols; Sulfoethoxy (meta) acrylate, Partial saturation sulfonic-acid (meta) acrylamide and a styrene sulfonic acid In a list, these univalent metal salts, a divalent metal salt, ammonium salt, and organic amine salt; (meta) acrylamide, Partial saturation amides, such as acrylic alkylamide; (Meta) Aromatic series vinyl [ such as vinyl acetate and propionic-acid vinyl, etc. can be mentioned, and these one sort or two sorts or more can be used.

[0027] A repeat unit (III) and repeat units other than (IV) (V) can be introduced if needed. As an example of the monomer which gives a repeat unit (VI) In partial saturation dicarboxylic acid lists, such as a maleic acid, a fumaric acid, an itaconic acid, and a citraconic acid, these univalent metal salts, Monoester with a divalent metal salt, ammonium salt, organic amine salts and these acids, the alkyl alcohol of carbon numbers 1-20 and the glycol of carbon numbers 2-4, or a polyalkylene glycol with 2-100 addition mols of these glycols diester; (meta) --- ester [ of an acrylic acid and the alkyl alcohol of carbon numbers 1-20 ]; --- sulfoethyl (meta) acrylate ---

Partial saturation sulfonic acids, such as isobutane sulfonic-acid (meta) acrylamide and a styrene sulfonic acid [ such as vinyl acetate and propionic-acid vinyl, etc. can be mentioned, and these one sort or two sorts or more can be used.

[0028] The monomer which gives a repeat unit (1) can be manufactured from the addition reaction of the unsaturated alcohol (B-1) which is an active hydrogen content compound, and the alkylene oxide of carbon numbers 2-4. The monomer which gives a repeat unit (III) by the addition reaction of the alcohol (B-2) which is an active hydrogen content compound, and the alkylene oxide of carbon numbers 2-4 It is obtained by the ester

interchange of the esterification or this polyalkylene glycol (6), and acrylic-acid (meta) alkyl ester of the polyalkylene glycol (6) and acrylic acid (meta) which were obtained. As an example of such (meta) acrylic-acid alkyl ester, a methyl acrylate (meta), an ethyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) propyl, butyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) isopropyl, isobutyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) pentyl, acrylic-acid (meta) hexyl, and acrylic-acid (meta) heptyl can be mentioned, and these one sort or two sorts or more can be used, for example. [0029] Unsaturated alcohol (B-1) is shown by said general formula (3). As an example of unsaturated alcohol (B-1), unsaturated alcohol, such as allyl alcohol, methallyl alcohol, 3-methyl-1-butene-1-ol, 3-methyl-2-butene-1-ol, and 2-methyl-3-butene-2-ol, can be mentioned, for example, and these one sort or two sorts or more can be used. A polyalkylene glycol (6) is shown by said general formula (6). As an example, a methoxy methoxy polyalkylene glycol, a methoxy polyethylene glycol, a methoxy polypropylene glycol, a methoxy polybutylene glycol, etc. can be mentioned, and these one sort or two sorts or more can be used. [0030] Alcohol (B-2) is shown by said general formula (7). As an example, methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol, a butanol, a pentanol, isobutanol, isopropanol, a phenol, etc. are mentioned, and these one sort or two sorts or more can be used. As alkylene oxide of carbon numbers 2-4, ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, etc. are mentioned, and these one sort or two sorts or more can be used. The addition temperature in the addition reaction of unsaturated alcohol (B-1) and the alkylene oxide of carbon numbers 2-4 and the addition reaction of alcohol (B-2) and the alkylene oxide of carbon numbers 2-4 is indispensable within the limits of 80-155 degrees C, and within the limits of 90-150 degrees C desirable still more preferably, namely, in the polycarboxylic acid of a repeat unit (1). The polycarboxylic acid of this invention containing (II) and repeat unit (III), and this invention containing (IV) in the copolymer obtained using the monomer which carried out the addition reaction at the elevated temperature exceeding 155 degrees C. The polymerization nature of a monomer is low, when weight average molecular weight is not gone up free to a desired value, either but it moreover uses as a cement dispersing agent as a result, an excessive addition is required, profit does not suit, but the water reducing engine performance is also low, and the slump loss prevention effectiveness is also low. Conversely, at temperature lower than 80 degrees C, an addition rate is slow and productivity falls. Thus, it is surprising although the reason of the optimal range as engine performance of a cement dispersing agent being in addition reaction temperature is unknown.

[0031] the polyalkylene glycol system monomeric unit (the polyalkylene glycol system monomeric unit of a repeat unit (1) --) of the polycarboxylic acid of such this invention the polyalkylene glycol system monomer (the polyalkylene glycol ether system monomer which comes to add alkylene oxide to unsaturated alcohol (B-1) --) which gives the polyalkylene glycol ester system monomeric unit of a repeat unit (III) etc. By the ester interchange of the esterification or this polyalkylene glycol alcohol, and acrylic-acid (meta) alkyl ester of the polyalkylene glycol and acrylic acid (meta) which add alkylene oxide to alcohol (B-2), and are obtained As a polyalkylene glycol ester system monomer obtained the area of the peak by the side of said amount [ as opposed to / when it does not have a peak in the amount side of macromolecules of the Maine peak of molecular weight distribution or has / the sum total area of the peak by the side of said amount of macromolecules, and the Maine peak ] of macromolecules -- 8% or less of thing -- 6% or less of thing is used preferably. It is thought that it originates in a polymerization breaking out in part and oligomer etc. generating it in case the peak by the side of this amount of macromolecules adds alkylene oxide to an active hydrogen content compound etc. If the surface ratio of the peak by the side of this amount of macromolecules becomes large and addition temperature exceeds 155 degrees C as this addition temperature becomes high, surface ratio will exceed 8%, and a fault which molecular weight stops being able to go up easily and was described above in copolymerization with a carboxylic-acid system monomer comes to be seen. As a configuration of the peak by the side of said amount of macromolecules, it was not limited to the Maine peak and the independent peak, but you may lap with the Maine peak in part, and the thing used as a shoulder-like peak in which the peak by the side of this amount of macromolecules forms the shoulder of the Maine peak is also contained.

[0032] What is necessary is just to carry out copolymerization of said monomer component using a polymerization initiator, in order to obtain the polycarboxylic acid for cement dispersing agents of this invention. The polycarboxylic acid for cement dispersing agents can be performed by well-known approaches, such as solution polymerization and a bulk polymerization. As a solvent which can perform solution polymerization also with a batch process or continuous system, and is used in that case Water; Alcoholic; benzene, such as methyl alcohol, ethyl alcohol, and isopropyl alcohol, and isopropyl alcohol, Ester compounds, such as aromatic series, such as toluene, a xylene, a cyclohexane, and n-hexane, or aliphatic hydrocarbon; ethyl acetate; although ketone compounds, such as an acetone and a methyl ethyl ketone, etc. are mentioned it is desirable to use at least one sort chosen from the group which consists of water and lower alcohol of carbon numbers 1-4 from the solubility of a raw material monomer and the polycarboxylic acid for cement dispersing agents obtained, and it is still more desirable to use water for a solvent also in it at the point that a desolvatization process can be skipped. When using a maleic

anhydride for copolymerization, the polymerization using an organic solvent is desirable. [0033] When performing aqueous polymerization, water-soluble polymerization initiators, such as azo amidine, compounds, such as ammonia or a persulfate; hydrogen-peroxide; azobisis-2-methylpropionamidin hydrochloride of alkali metal, are used as a polymerization initiator, and accelerators, such as a sodium hydrogensulfite and Mohr's salt, can also be used together in this case. Moreover, azo compounds [ such as hydro peroxide; azo-isobutyro-dinitrile, ], such as peroxide; cumene hydro peroxide, such as benzoyl peroxide and lauroyl peroxide, etc. are used for the solution polymerization which uses lower alcohol, aromatic series or aliphatic hydrocarbon. circumstances, accelerators, such as an amine compound, can also be used together. Furthermore, when using a water-lower alcohol mixed solvent, it can choose suitably from the combination of the above-mentioned various polymerization initiators or a polymerization initiator, and an accelerator, and can use.

2007/11/01

[0034] A bulk polymerization is performed in a 50-200-degree C temperature requirement, using azo compounds [ such as hydro peroxide; azo-isobutyro-dinitrile, ], such as peroxide; cumene hydro peroxide, such as benzoyl peroxide and lauroyl peroxide, etc. as a polymerization initiator. Thus, although the obtained polycarboxylic acid for cement dispersing agents is used as a principal component of a cement dispersing agent even when it remains as it is, a copolymer may be further neutralized and used for it with an alkaline substance if needed. As such an alkaline substance, mineral salt; ammonia; organic amines, such as a hydroxide of univalent metal and a divalent metal, a chloride, and a carbonate, etc. are mentioned as a desirable thing. When a maleic anhydride is used for copolymerization, you may use as a cement dispersing agent as it is, and it may hydrolyze and the obtained copolymer may be used.

[0035] The repeat unit of the polycarboxylic acid for cement dispersing agents By the weight ratio (I) / (II) / (V) -- =1-99/1 / 50 -- preferably [ 99-1 ] [ 0-50 ] (I) -- / [ II ] / (V) =50-99/1 / 49 -- it is still more preferably desirable (I) / (II) / (V) =60-95/5 / 30, and that it is the range of (I) / (II) / (V) =70-95/5 / 0-10 still more preferably [ 50-1 ] [ 0-49 ] [ 40-5 ] [ 0-30 ] [ 30-5 ] By moreover, the weight ratio (III) / (IV) / (VI) -- =-99/1 / 50 -- preferably [ 99-1 ] [ 0-50 ] (III) / (IV) / (VI) =50-99/1 / 49 -- it is still more preferably desirable (III) / (IV) / (VI) =60-95/5 / 30, and that it is the range of (III) / (IV) / (VI) =70-95/5 / 0-10 still more preferably [ 50-1 ] [ 0-49 ] [ 40-5 ] [ 0-30 ] [ 30-5 ] moreover, the weight average molecular weight of the polycarboxylic acid for cement dispersing agents -- 5,000-200,000 -- it is 10,000-100,000 preferably. If it separates from the range of such component ratios and weight average molecular weight, the cement dispersing agent which demonstrates the high water reducing engine performance and the slump loss prevention engine performance will not be obtained.

[0036] Although there is no limit in the cement used, hydraulic cement, such as ordinary portland cement, alumina cement, and various blended cement, is common. Each independent or mixture of these can be used for the polycarboxylic acid for cement dispersing agents as a principal component of a cement dispersing agent as it is with the gestalt of a water solution, and may be used for it combining other well-known cement admixture. As such well-known cement admixture, the conventional cement dispersing agent, an air entraining agent, a cement wetting agent, an expansive additive, a waterproofing agent, a retarder, an accelerating agent, the water soluble polymer matter, a thickener, a flocculant, a drying shrinkage reduction agent, an improver on the strength, a hardening accelerator, a defoaming agent, etc. can be mentioned, for example.

[0037] The cement constituent of this invention contains the polycarboxylic acid for cement dispersing agents of this invention as a cement dispersing agent at least including water, cement, and a cement dispersing agent. The polycarboxylic acid for cement dispersing agents should just add the amount of the ratio which becomes 0.02 - 0.5% preferably 0.01 to 1.0% of cement weight in a cement constituent. Many of various kinds of desirable effectiveness, such as reduction of water content per unit volume of concrete, strong increase, and improvement in endurance, is brought about by this addition. Even if less than 0.01% of the amount used is efficiently insufficient and it uses the amount conversely exceeding 1.0% the effectiveness serves as leveling off on parenchyma, and becomes disadvantageous also from the field of economical efficiency.

[0038] As an approach of producing the cement constituent of this invention although especially limitation is not carried out -- the same approach as the conventional cement constituent -- for example When mixing the other charges of a compounding agent with cement and water if needed, a cement dispersing agent, How to blend the water dispersion or water solution, and mix together. The other charges of a compounding agent are beforehand mixed with cement and water if needed. How to carry out addition mixing of a cement dispersing agent, its water dispersion, or the water solution at the obtained mixture; The other charges of a compounding agent are beforehand mixed with cement if needed. How to carry out addition mixing of a cement dispersing agent, its water dispersion or a water solution, and the water at the obtained mixture; the other charges of a compounding agent are beforehand mixed with cement, and a cement dispersing agent, its water dispersion or a water solution if needed, and the approach of carrying out addition mixing of the water etc. is mentioned to the obtained mixture.

2007/11/01

[http://www4.ipdl.ipit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.cgi](http://www4.ipdl.ipit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi)

[0039] In addition, when a cement dispersing agent also contains dispersants other than polycarboxylic acid, polycarboxylic acid and other dispersants can also be added separately. As a result of a cement constituent, a cement water paste (cement water slurry), mortar, or concrete is mentioned. A cement water paste contains cement, water, and a cement dispersing agent as an indispensable component. Mortar contains sand in the above-mentioned cement water paste as an indispensable component further. Concrete contains a stone in the above-mentioned mortar as an indispensable component further.

[0040] [Example] Although an example is given to below and this invention is explained still more concretely, this invention is not limited only to this. In addition, among an example, especially, as long as there is no notice, % shall express weight % and the section shall express the weight section. In the following examples 1 and 2 and the example 1 of a comparison, molecular weight distribution were measured according to the following conditions.

[Molecular-weight-distribution measurement]

Model TOSOH CORP. make GPC HLC-8020 eluate Class Tetrahydrofuran flow rate 1.0 (ml/min)  
Column Class TSKgel by TOSOH CORP. Q40000 HXL+G3000 HXL+G3000 HXL+G2000HXL \*\* 7.8ml/D x300ml  
calibration curve In polystyrene criteria and examples 4-6, and the examples 3 and 4 of a comparison, the molecular weight distribution was measured by polyethylene-glycol conversion.

The 3-methyl-3-butene-1-all 999 section and the sodium hydride 5 section were taught to the high-pressure reactor made from stainless steel equipped with <example 1> (manufacture of alkylene oxide addition product [of an unsaturated alcohol system monomer ] (1), and (polyalkylene glycol ether system monomer (1))) thermometer, an agitator, nitrogen, and oxygen installation tubing, the nitrogen purge of the inside of a reaction container was carried out to the bottom of churning, and it heated to 140 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. And the ethylene oxide 5117 section was introduced in the reactor in 5 hours, holding 140 degrees C by the insurance draft, the alkylene oxide addition reaction was held after that for 2 hours, the alkylene oxide addition reaction was completed, and the unsaturated alcohol (IPN-10 are called below.) which added an average of ten-mol ethylene oxide to 3-methyl-3-butene-1-oar was obtained. then, after cooling this reactor to 50 degrees C and carrying out 3198 section omission appearance of IPN-10. it heated to 140 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. And the ethylene oxide 5117 section was introduced in the reactor in 8 hours, holding 140 degrees C by the insurance draft, the temperature was held after that for 2 hours, the alkylene oxide addition reaction was completed, and the unsaturated alcohol (IPN-35 are called hereafter.) which added an average of 35-mol ethylene oxide to 3-methyl-3-butene-1-oar was obtained. The surface ratio of the shoulder-like peak by the side of the amount of macromolecules of the Maine peak was 4.70%. A GPC chart is shown in drawing 1. The 3-methyl-3-butene-1-all 999 section and the sodium hydride 5 section were taught to the high-pressure reactor made from stainless steel equipped with <example 2> (manufacture of alkylene oxide addition product [of an unsaturated alcohol system monomer ] (2), and (polyalkylene glycol ether system monomer (2))) thermometer, an agitator, nitrogen, and oxygen installation tubing, the nitrogen purge of the inside of a reaction container was carried out to the bottom of churning, and it heated to 100 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. And the ethylene oxide 5117 section was introduced in the reactor in 8 hours, holding 100 degrees C by the insurance draft, the temperature was held after that for 2.5 hours, the alkylene oxide addition reaction was completed, and the unsaturated alcohol (IPN-10 are called below.) which added an average of ten-mol ethylene oxide to 3-methyl-3-butene-1-oar was obtained. then, after cooling this reactor to 50 degrees C and carrying out 3198 section omission appearance of IPN-10, it heated to 100 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. And the ethylene oxide 6302 section was introduced in the reactor in 10 hours, holding 100 degrees C by the insurance draft, the temperature was held after that for 3 hours, the alkylene oxide addition reaction was completed, and the unsaturated alcohol (IPN-35 are called hereafter.) which added an average of 35-mol ethylene oxide to 3-methyl-3-butene-1-oar was obtained. The surface ratio of the shoulder-like peak by the side of the amount of macromolecules of the Maine peak was 2.89%. A GPC chart is shown in drawing 2.

The 3-methyl-3-butene-1-all 999 section and the sodium hydride 5 section were taught to the high-pressure reactor made from stainless steel equipped with <example of comparison 1> (manufacture of alkylene oxide addition product 1 of a comparison unsaturated alcohol system monomer ] (1), and (comparison polyalkylene glycol ether system monomer (1))) thermometer, an agitator, nitrogen, and oxygen installation tubing, the nitrogen purge of the inside of a reaction container was carried out to the bottom of churning, and it heated to 160 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. And the ethylene oxide 5117 section was introduced in the reactor in 4 hours, holding 160 degrees C by the insurance draft, the temperature was held after that for 1 hour, the alkylene oxide addition reaction was completed, and the unsaturated alcohol (IPN-10 are called below.) which added an average of ten-mol ethylene oxide to 3-methyl-3-butene-1-oar was obtained. then, after cooling this reactor to 50 degrees C and carrying out 3198 section omission appearance of IPN-10, it heated to 160 degrees C

C under nitrogen-gas-atmosphere mind. And the ethylene oxide 6302 section was introduced in the reactor in 6 hours, holding 160 degrees C by the insurance draft, the temperature was held after that for 1 hour, the alkylene oxide addition reaction was completed, and the unsaturated alcohol (IPN-35 are called hereafter.) which added an average of 35-mol ethylene oxide to 3-methyl-3-butene-1-oar was obtained. The surface ratio of the shoulder-like peak by the side of the amount of macromolecules of the Maine peak was 11.86%. A GPC chart is shown in drawing 3.

The methanol 8.2 section and the sodium-hydroxide 0.2 section were taught to the high-pressure reactor made from stainless steel equipped with <example 3> (manufacture of methacrylic ester [ of a polyalkylene glycol ] (1), and (polyalkylene glycol ester system monomer (1))) thermometer, an agitator, nitrogen, and oxygen installation tubing, the nitrogen purge of the inside of a reaction container was carried out to the bottom of churning, and it heated to 120 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. And the ethylene oxide 116.6 section was introduced in the reaction container in 1 hour, holding 120 degrees C by the insurance draft, the temperature was held after that for 1 hour, the alkylene oxide addition reaction was completed, and the alcohol which added an average of three-mol ethylene oxide to the methanol was obtained. Then, it heated to 155 degrees C and the ethylene oxide 855 section was introduced into the insurance draft in the reaction container in 3 hours. The temperature was held after that for 1 hour, the alkylene oxide addition reaction was completed, and the methoxy polyethylene glycol (PGM-25 are called hereafter.) which added an average of 25-mol ethylene oxide to the methanol was obtained.

[0041] The methacrylic ester (methoxy polyethylene glycol monomethacrylate) of a methoxy polyethylene glycol was obtained by performing an esterification reaction for the above-mentioned PGM-25 and a methacrylic acid from stainless steel equipped with <example of comparison 2> (manufacture of methacrylic ester [ of a comparison polyalkylene glycol ] (1), and (comparison polyalkylene glycol ester system monomer (1))) thermometer, an agitator, nitrogen, and oxygen installation tubing, the nitrogen purge of the inside of a reaction container was carried out to the bottom of churning, and it heated to 120 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. And the ethylene oxide 116.6 section was introduced in the reaction container in 1 hour, holding 120 degrees C by the insurance draft, the temperature was held after that for 1 hour, the alkylene oxide addition reaction was completed, and the alcohol which added an average of three-mol ethylene oxide to the methanol was obtained. Then, it heated to 170 degrees C and the ethylene oxide 855 section was introduced into the insurance draft in the reaction container in 3 hours. The temperature was held after that for 1 hour, the alkylene oxide addition reaction was completed, and the methoxy polyethylene glycol (PGM-25 are called hereafter.) which added an average of 25-mol ethylene oxide to the methanol was obtained.

[0042] The methacrylic ester (methoxy polyethylene glycol monomethacrylate) of a methoxy polyethylene glycol was obtained by performing an esterification reaction for the above-mentioned PGM-25 and a methacrylic acid from stainless steel equipped with <example 4> (manufacture of cement dispersing agents [1]) thermometer, an agitator, a dropping funnel, nitrogen installation tubing, and a reflux condenser, the maleic-acid 6.4 section, and the water 24.2 section were taught, and it heated to 60 degrees C under churning. And the ammonium persulfate water-solution 14.3 section was dropped 6% in 3 hours, after that, the temperature was held for 1 hour, the copolymerization reaction was completed, the NaOH water solution was dropped 30%, it neutralized to pH7.0, and the polycarboxylic acid for cement dispersing agents of this invention which consists of a copolymer water solution of weight average molecular weight 35,400 (1) was obtained.

The unsaturated alcohol (IPN-35 are called hereafter.) 50 section which added an average of 35-mol ethylene oxide to the 3-methyl-3-butene-1-oar manufactured in the example 1 in the glass reaction container equipped with <example 5> (manufacture of polycarboxylic acid for cement dispersing agents (2)) thermometer, an agitator, a dropping funnel, nitrogen installation tubing, and a reflux condenser, the maleic-acid 6.4 section, and the water 24.2 section were taught, and it heated to 60 degrees C under churning. And the ammonium persulfate water-solution 14.3 section was dropped 6% in 3 hours, after that, the temperature was held for 1 hour, the copolymerization reaction was completed, the NaOH water solution was dropped 30%, it neutralized to pH7.0, and the polycarboxylic acid for cement dispersing agents of this invention which consists of a copolymer water solution of weight average molecular weight 45,500 (2) was obtained.

The unsaturated alcohol (IPN-35 are called hereafter.) 50 section which added an average of 35-mol ethylene oxide to the 3-methyl-3-butene-1-oar manufactured in the example 1 of a comparison in the glass reaction container equipped with <example of comparison 3> (manufacture of polycarboxylic acid for comparison

cement dispersing agents (1)) thermometer, an agitator, a dropping funnel, nitrogen installation tubing, and a reflux condenser, the maleic acid 6.4 section, and the water 24.2 section were taught, and it heated to 60 degrees C under churning. And the ammonium persulfate water-solution 14.3 section was dropped 0% in 3 hours, after that, the temperature was held for 1 hour, the copolymerization reaction was completed, the NaOH water solution was dropped 30%, it neutralized to pH 7.0, and the polycarboxylic acid for comparison cement dispersing agents (1) which consists of a copolymer water solution of weight average molecular weight 15,300 was obtained.

The water 120 section was taught to the glass reaction container equipped with <example 6> (manufacture of polycarboxylic acid for cement dispersing agents (3)) thermometer, an agitator, a dropping funnel, nitrogen installation tubing, and a reflux condenser, the nitrogen purge of the inside of a reaction container was carried out to the bottom of churning, and it heated to 80 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. Next, the ammonium persulfate water-solution 24 section was dropped at the monomer water solution and list which mixed the methoxy polyethylene-glycol-monomethacrylate 50 section manufactured in the example 3, the methacrylic-acid 10 section, the mercaptopropionic acid 0.5 section, and the water 90 section 2.3% in 4 hours, and the ammonium persulfate water-solution 6 section was dropped 2.3 more% in 1 hour after dropping termination. Temperature was successively maintained at 80 degrees C after that, the polymerization reaction was completed, and the polycarboxylic acid for cement dispersing agents of this invention which consists of a polymer water solution of weight average molecular weight 20,000 (3) was obtained.

The water 120 section was taught to the glass reaction container equipped with <example of comparison 4> (manufacture of polycarboxylic acid for comparison cement dispersing agents (2)) thermometer, an agitator, a dropping funnel, nitrogen installation tubing, and a reflux condenser, the nitrogen purge of the inside of a reaction container was carried out to the bottom of churning, and it heated to 80 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. Next, the ammonium persulfate water-solution 24 section was dropped at the monomer water solution and list which mixed the methoxy polyethylene-glycol-monomethacrylate 50 section manufactured in the example 2 of a comparison, the methacrylic-acid 10 section, the mercaptopropionic acid 0.5 section, and the water 90 section 2.3% in 4 hours, and the ammonium persulfate water-solution 6 section was dropped 2.3 more% in 1 hour after dropping termination. Temperature was successively maintained at 80 degrees C after that, the polymerization reaction was completed, and the polycarboxylic acid for comparison cement dispersing agents (2) which consists of a polymer water solution of weight average molecular weight 20,000 was obtained.

< -- < -- an example --- seven - nine --- and -- a comparison --- an example --- five - six --- > --- > --- " --- mortar --- a trial --- " --- this invention --- a cement dispersing agent --- \*\* --- polycarboxylic acid --- (--- one ---) --- (--- two ---) --- (--- three ---) --- a comparison --- a cement dispersing agent --- \*\* --- polycarboxylic acid --- (--- one ---) --- (--- two ---) --- using --- a mortar trial --- having carried out.

[0043] Combination of the ingredient and mortar which were used for the trial is 260g of water containing 400g of Chichibu Onoda Cement ordinary portland cement, 800g of Togura standard sand, and various polymers.

Mortar is prepared by the machine mixing by the mortar mixer, and puts mortar in a hollow cylinder with a

diameter [ of 55mm ], and a height of 55mm. Next, after lifting a cylinder perpendicularly, the diameter of the mortar which spread on the table was measured about the 2-way, and this average was made into the flow value. A result is shown in Table 1 and 2.

[0044]

[Table 1]

	用いた セメント分散剤用ポリカルボン酸	重量率 (%)	平均 分子量 (wt%)	添加量 (wt%)	フロー値 (mm)		
実験例7	セメント分散剤用ポリカルボン酸(1)	IPN-3.5	マレイン酸	0.11	96		
実験例8	セメント分散剤用ポリカルボン酸(2)	77.8	98.9	33,000	0.11		
比較例5	セメント分散剤用ポリカルボン酸(1)	79.8	99.9	45,000	0.11		
	比較例5	セメント分散剤用ポリカルボン酸(2)	56.7	72.0	15,000	0.13	97

a) 3-メチル-3-ブチノール-1-オール[ニ]35モルE O添加したもの

b) ワホリに対する重量分の重量%

[0045] The polycarboxylic acid for cement dispersing agents (2) of this invention of the polycarboxylic acid for cement dispersing agents of this invention (1) is very as more expensive as 99.9% and 79.8% 98.9% and 77.8% than Table 1 to the polycarboxylic acid for comparison cement dispersing agents of a maleic acid and the conversion of IPN-3.5 being 72% and 56.7%. Therefore, compared with a comparison cement dispersing agent, the addition of the cement dispersing agent of this invention decreases, and since it can carry out macromolecule quantification

to the molecular weight which was further suitable for the cement dispersing agent, it is understood that water-reducing nature is improving.

[0046]

[Table 2]

	用いた セメント分散剤用ポリカルボン酸	重量率 (%)	平均 分子量 (wt%)	添加量 (wt%)	フロー値 (mm)
実験例9	セメント分散剤用ポリカルボン酸(1)	20,000	0.13	109	
比較例6	セメント分散剤用ポリカルボン酸(2)	20,000	0.13	103	

[0047] The direction of the cement dispersing agent (3) of this invention has a high mortar flow value, and Table 2 shows excellingly in dispersibility, when the same addition (0.13%) compares the cement dispersing agent (3) and comparison cement dispersing agent (2) of this invention. Therefore, compared with a comparison cement dispersing agent, the addition of the cement dispersing agent of this invention decreases, and it is understood that water reducing nature is improving.

[0048]

[Effect of the Invention] If the polycarboxylic acid for cement dispersing agents manufactured by the manufacturer approach of this invention is used as a cement dispersing agent, high water reducing rateization of cement constituents, such as concrete and mortar, can be attained.

[Translation done.]

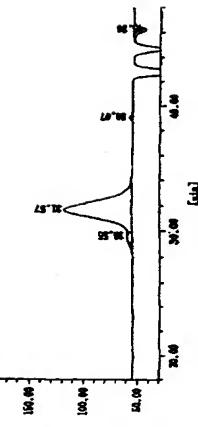
## \* NOTICES \*

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

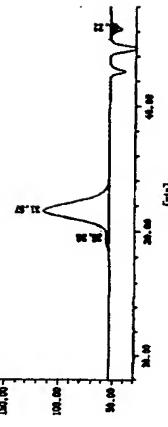
- This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

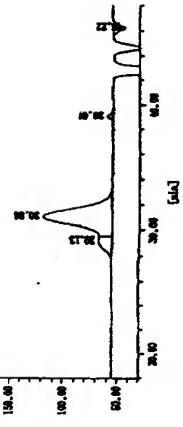
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

## [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the GPC chart of IPN-35 obtained in the example 1.

[Drawing 2] It is the GPC chart of IPN-35 obtained in the example 2.

[Drawing 3] It is the GPC chart of IPN-35 obtained in the example 1 of a comparison.

[Translation done.]